

HS-SPME-GC/MS 法分析紫萁挥发性化学成分

刘为广, 张东, 杨岚*

(中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 分析比较紫萁地上部分和根茎中的挥发性成分。方法: 采用顶空固相微萃取和气质联用技术(HS-SPME-GC/MS)测定。结果: 从地上部分中鉴定了 31 个化合物, 根茎中鉴定了 27 个; 其中 8 个为二者共有成分, 其在地上部分和根茎中所占比例分别为 13.99% 和 40.04%。结论: 紫萁地上部分和根茎中的挥发性成分具有较大差异。

[关键词] 顶空固相微萃取和气质联用法; 紫萁; 挥发性成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)08-0063-04

Volatile Constituents from *Osmunda japonica* Thunb. by HS-SPME-GC/MS

LIU Wei-guang, ZHANG Dong, YANG Lan*

(Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** The volatile constituents in aerial part and rhizome of *Osmunda japonica* were analyzed by head-space solid micro-extraction, coupled with GC-MS. Thirty-one compounds and 27 compounds were identified from the aerial part and the rhizome of *O. japonica* separately. Eight compounds were mutual, account for 13.99% of total compounds in the aerial part and for 40.04% in the rhizome. It indicated that the volatile constituents in aerial part of *O. japonica* are quite different from in rhizome.

[Key words] HS-SPME-GC/MS; *Osmunda japonica*; volatile constituents

紫萁 *Osmunda japonica* Thunb. 为紫萁科 *Osmundaceae* 紫萁属植物, 在我国分布广泛。2010 年版《中国药典》所收录的“紫萁贯众”为紫萁带叶柄残基的根茎, 味苦, 性微寒, 具有清热解毒、驱虫、止血的功效。紫萁中含有黄酮类^[1]、内酯类^[2-3]、甾酮类^[4]、多糖类^[5-7]、鞣质^[8]以及氨基酸类^[9]成分。有关紫萁地上部分和根茎挥发性成分的研究未见报道。本文用 HS-SPME-GC/MS 法对紫萁地上部分及根茎的挥发性化学成分进行了分析比较。

1 材料

美国安捷伦公司 GC 6890 N GC/ 5975 MS 气相

色谱-质谱联用仪。美国 Supelco 公司手动固相微萃取 (SPME) 装置; 萃取头为 65 μm 聚二甲基硅氧烷 (PDMS-DVB); $\text{C}_6\text{-C}_{26}$ 正构烷烃 (Alfa Aesar)。紫萁药材采自湖北恩施, 经中国中医科学院中药研究所冯雪峰副研究员鉴定为紫萁科紫萁属植物紫萁 *O. japonica*。

2 方法

2.1 样品的固相萃取 使用前先将 SPME 的萃取纤维头在气相色谱的进样口老化 10 min, 老化温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 载气体积流量为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。取干燥粉碎后的紫萁地上部分和根茎各 0.7 g, 置于 5 mL 的样品瓶中, 盖上盖子, 插入 65 μm PDMS 萃取纤维头, 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下顶空取样 30 min 后, 立即取出, 在气相色谱仪进样口 (250 $^{\circ}\text{C}$), 脱附 1 min。

2.2 GC-MS 分析条件 色谱条件 HP-5 MS 石英弹性毛细管柱 (0.25 $\mu\text{m}\times 250\ \mu\text{m}\times 30.0\ \text{m}$); 载气为高纯氦气 (99.999%), 流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 色谱柱初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1.0 min),

[收稿日期] 20101216(008)

[基金项目] 《中国药典》2010 版标准研究(YZ-241)

[第一作者] 刘为广, 硕士研究生

[通讯作者] * 杨岚, 研究员, 研究方向: 中药有效成分和质量标准研究, Tel: 010-64014347, E-mail: ylan_66@yahoo.com.cn

以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min), 最后以 $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 10 min)。不分流进样。

质谱条件: 电离方式 EI 源, 电离能量 70 eV; 离子源温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; 传输线温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; 四级杆温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; 电子倍增器电压 1 765 V。质量扫描 m/z 30 ~ 440。谱图检索采用 RTLPEST3. L 和 NIST05. L 进行检索。

2.3 保留指数测定 将色谱正构烷烃 ($\text{C}_6\text{-C}_{26}$) 和样品各取等量混合后, 按上述 GC 条件进行色谱分析, 测定各正构烷烃和样品的保留时间, 通过公式计算其保留指数 (KI) [10]:

$$KI = 100n + 100(t_x - t_n)/(t_{n+1} - t_n)$$

t_x 为测定物质的保留时间; n 为相应的正烷烃碳原子数; t_n 和 t_{n+1} 分别为碳原子数相差为 1 的正烷烃的保留时间 ($t_n < t_x < t_{n+1}$)。Kovats 保留指数可提高鉴定结果的准确性。在芳香精油复杂组分鉴定中, 该方法在国际上得到普遍认可并大量使用。

3 结果

按上述实验方法和条件进行试验, 由化学工作站给出总离子流图 (图 1, 2), 计算机质谱数据系统检索 (RTLPEST3. L 和 NIST05. L), 并查对有关质谱资料和有关文献, 共鉴定了 51 个组分。按峰面积归一化法确定了各组分在挥发性物质中的相对含量, 各组分按照从气相色谱 HP-5MS 柱中流出的顺序排序, 结果见表 1。

表 1 紫萹地上部分和根茎中的挥发性成分

化学成分	KI	地上部分/%	根茎/%
己烷 hexane	-	-	9.74
乙酸 acetic acid	764	8.34	-
庚醛 heptanal	903	0.71	-
甲氧基-戊基肟 methoxy-phenyl-oxime	929	2.76	-
1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	980	0.73	-
2-戊基呋喃 2-pentyl-furan	987	-	1.69
己酸 hexanoic acid	1 004	-	7.37
柠檬烯 limonene	1 030	-	2.54
2-环己烯-1,4-二酮 2-cyclohexene-1,4-dione	1 024	4.31	-
3-甲基-2-环己烯-1-酮 3-methyl-2-cyclohexen-1-one	1 068	0.84	-
2,5-二氢-1H-吡咯 2,5-dihydro-1H-pyrrole	1 076	2.38	-
六甲基环三硅醚类 hexamethyl-cyclotrisiloxane	1 092	1.50	-
壬醛 nonanal	1 105	1.16	-
(1R)-1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-酮 (1R)-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	1 140	-	1.48
萘 naphthalene	1 175	-	1.64
噻吩 thiophene	1 209	1.23	-
2,3-二氢噻吩 2,3-dihydro-thiophene	1 233	17.91	-
3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 3,7-dimethyl-2,6-octadienal	1 267	-	2.61
2-异氰酸基-2-甲基丙烷 2-isocyanato-2-methyl-propane	1 276	15.63	-
5-(2-丙基)-1,3-胡椒环 (亚甲二氧基苯或苯并二恶茂) 5-(2-propenyl)-1,3-benzodioxole	1 283	-	3.78
2-(乙烯氧基)-丙烷 2-(ethenyloxy)-propane	1 336	6.93	-
1,2-二甲氧基-4-(2-丙基)-苯 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-Benzene	1 399	-	3.43
(E)-4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 (E)-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one	1 413	0.87	-

续表 1

化学成分	KI	地上部分/%	根茎/%
十五烷 pentadecane	1 499	-	1.72
4,4,7a-三甲基-5,6,7,7a-四氢-2(4H)-苯并呋喃酮 4,4,7a-trimethyl-5,6,7,7a-tetrahydro-2(4H)-benzofuranone	1 514	1.77	-
6,7-二甲氧基-2-氧代-2H-苯并吡喃-4-醛 6,7-dimethoxy-2-oxo-2H-chromen-4-carbaldehyde	1 571	-	2.46
十六烷 hexadecane	1 599	1.47	4.86
(E)-1,2,3-三甲基-4-丙基萘 (E)-1,2,3-trimethyl-4-propenyl-naphthalene	1 643	3.20	5.82
2,2',5,5'-四甲基-1,1'-联苯 2,2',5,5'-tetramethyl-1,1'-biphenyl	1 662	0.56	7.64
(4-乙酰苯酚)甲苯 (4-Acetylphenyl)phenylmethane	1 673	1.81	4.13
1,1'-(1-亚丁烯基)二苯 1,1'-(1-butenylidene)bis-benzene	1 680	0.99	-
2-(对-甲苯)-对-二甲苯 2-(p-tolylmethyl)-p-xylene	1 693	1.90	4.50
十七烷 heptadecane	1 699	3.11	7.93
蒽 anthracene	1 757	0.86	-
十八烷 octadecane	1 798	0.66	3.55
2,6,10,14-四甲基十六烷 2,6,10,14-tetramethyl-hexadecane	1 803	1.03	-
6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	1 838	3.17	-
邻苯二甲酸丁基异己酯 phthalic acid butyl isohexyl ester	1 852	1.28	1.61
十九烷 nonadecane	1 897	-	3.75
邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	1 945	1.12	-
棕榈酸 n-hexadecanoic acid	1 966	4.04	-
二十烷 eicosane	1 996	-	4.95
二十一烷 heneicosane	2 096	-	2.57
二十二烷 docosane	2 197	-	2.28
二十三烷 tricosane	2296	-	2.20
1-碘代十八烷 1-iodo-octadecane	2 311	3.91	-
二十四烷 tetracosane	2 396	-	1.36
二十五烷 pentacosane	2 494	-	2.26
1,2-苯二羧酸单(2-乙基己基)酯 1,2-benzenedicarboxylic acid mono(2-ethylhexyl) ester	2 516	1.16	-
二十六烷 hexacosane	2 594	-	2.12

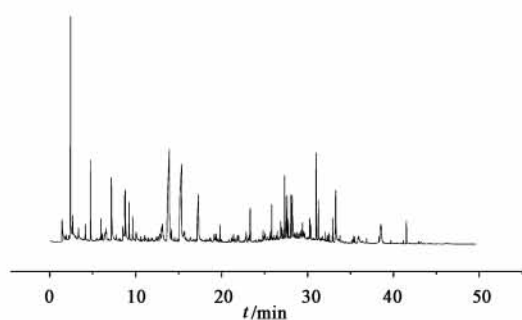


图 1 紫萁根茎挥发性化学成分的总离子流图

从紫萁地上部分鉴定出 31 个成分,离子流色谱峰面积占地地上部分总挥发性成分峰面积的

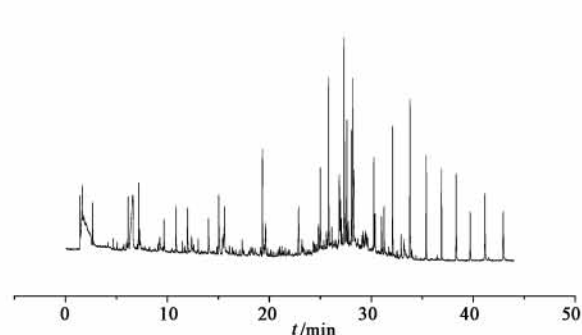


图 2 紫萁地上部分挥发性化学成分的总离子流图

97.35%,主成分为 2,3-二氢噻吩(17.91%)、2-异氰酸基-2-甲基丙烷(15.63%)、乙酸(8.34%)、2-

(乙烯氧基)-丙烷(6.93%)、2-环己烯-1,4-二酮(4.31%)、棕榈酸(4.04%)。从紫萁根茎中鉴定出27个,离子流色谱峰面积占根茎总挥发性成分峰面积的99.99%,主成分为己烷(9.74%)、十七烷(7.93%)、2,2',5,5'-四甲基-1,1'-联苯(7.64%)、己酸(7.37%)、(E)-1,2,3-三甲基-4-丙基萘(5.82%)、二十烷(4.95%)、十六烷(4.86%)、2-(对-甲苯)-对-二甲苯(4.50%)、(4-乙酰苯酚)甲苯(4.13%)。

4 讨论

采用顶空固相微萃取和气质联用技术(HS-SPME-GC/MS)分析紫萁地上部分和根茎中的挥发性成分,结果显示两部分中的挥发性成分均含有脂肪烃类、芳香族类、醛酮类、有机酸和酯类化合物,但存在较大差异。地上部分和根茎各类成分含量分别是:脂肪烃类,51.88%和41.64%;芳香族化合物,10.90%和35.02%;醛酮类,11.67%和6.55%;有机酸和酯类,15.94%和9.18%。共有成分有8个:十六烷、2,2',5,5'-四甲基-1,1'-联苯、(E)-1,2,3-三甲基-4-丙基萘、(4-乙酰苯酚)甲苯、2-(对-甲苯)-对-二甲苯、邻苯二甲酸丁基异己酯、十七烷、十八烷,共有成分在地上部分占13.99%,在根茎中占40.04%。紫萁中挥发性成分与药效的相关性有待进一步研究。

[参考文献]

[1] Okuyama T, Ohta Y, Shibata S. The constituents of *Osmunda* spp. III. Studies on the sporophyll of *Osmunda*

japonica[J]. *Shoyakugaku Zasshi*,1979,33(3):185.

- [2] Numata A, Hokimoto K, Takemura T, et al. Plant constituents biologically active to insects. V. Antifeedants for the larvae of the yellow butterfly, *Eurema hecabe mandarina*, in *Osmunda japonica*[J]. *Chem Pharm Bull*, 1984,32(7):2815.
- [3] Numata A, Takahashi C, Fujiki R, et al. Plant constituents biologically active to insects. V. Antifeedants for larvae of the yellow butterfly, *Eurema hecabe mandarina*, in *Osmunda japonica*[J]. *Chem Pharm Bull*, 1990,38(10):2862.
- [4] Takemoto T, Okuyama T, Jin H, et al. Steroids. X VIII. Isolation of phytoecdysones from Japanese ferns. I[J]. *Chem Pharm Bull*,1973,21(10):2336.
- [5] 戴金凤,李磊,刘辉,等.紫萁的研究进展[J].*中草药*,1999,30(9):717.
- [6] 戴金凤,李磊.紫萁多糖单糖组成及摩尔比GC分析[J].*江西农业大学学报*,2001,23(4):492.
- [7] 厉博文,张东,杨岚.紫萁贯众中多糖的含量测定[J].*中国实验方剂学杂志*,2010,16(10):41.
- [8] 厉博文,张东,刘为广,等.紫萁贯众中鞣质的含量测定[J].*中国中医药信息杂志*,2010,17(11):45.
- [9] 袁艺,檀华榕,曹德菊,等.紫萁野生苗与组培苗的氨基酸、无机元素含量的比较[J].*安徽农业大学学报*,2000,27(3):302.
- [10] 吴彩霞,邢煜君,曹乃锋,等.宜昌胡颓子根挥发性成分的HS-SPME-GC/MS研究[J].*中国实验方剂学杂志*,2010,16(10):53.

[责任编辑 蔡仲德]